

# 以中性胺为模板合成超微孔硅铝分子筛

佟大明 屈玲 郭建强 窦涛\*

(太原理工大学精细化工研究所 太原 030024 石油大学 CNPC 催化重点实验室 北京 102200)

**摘 要** 利用十二胺(DDA)为模板, 以  $S^{0T^0}$  为合成路线, 通过两步合成法在无机骨架上引入 Al 源, 最终合成出超微孔(1.0~2.0nm)硅铝分子筛。分别用 X 射线粉末衍射技术、 $N_2$  吸附脱附实验测定其物相结构及孔径尺寸。实验结果表明: 合成的超微孔硅铝分子筛的  $d_{100}$  值为 2.94nm, 其相应孔径尺寸约为 1.7nm, 是一种真正意义上的超微孔分子筛。

**关键词** 超微孔分子筛 模板剂 缩孔

## Synthesis of Super-microporous Aluminosilicate Molecular Sieves with Neutral Amine as Templating Agent

Tong Daming, Qu Ling, Guo Jianqiang, Dou Tao\*

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024 University of Petroleum, Beijing 102200)

**Abstract** Based on the  $S^{0T^0}$  templating pathway, super-microporous (1.0~2.0nm) aluminosilicate molecular sieves was synthesized by dodecylamine(DDA) as the template, in which Al was incorporated into the inorganic framework by two-step method. The XRD and  $N_2$  adsorption-desorption measurements were used to characterize its structural properties and the pore size. The results show that the prepared molecular sieves possess the  $d_{100}$  spacing of 2.94 nm, and the pore diameter of it is about 1.7nm, demonstrating the excellence of it as the super-microporous molecular sieves.

**Key words** Super-microporous molecular sieves, Template, Pore size reducing

所谓超微孔分子筛, 一般是指其均一孔径介于微孔和介孔临界区间, 即在 1.0~2.0nm 范围内的分子筛材料<sup>[1,2]</sup>。由于许多具有很高商业价值的大分子其分子形状和分子尺寸既不适合于利用现有的微孔分子筛, 也不适合于利用介孔分子筛进行催化, 因而对于在微孔分子筛和介孔分子筛之间架起桥梁的孔径尺寸在超微孔范围(1.0~2.0nm)的分子筛材料的研究和发展已为时之所需。但是, 国内外对于此类分子筛的研究报道相对较少, 偶见采用不同的合成路线(如  $S^{0T^0}$ 、 $S^{+T^-}$  等)合成出孔径在 1.0~2.0nm 范围内的分子筛材料的方法的报道<sup>[3,4]</sup>。其中, Pinnavaia 等<sup>[3]</sup>报道了以中性胺为模板剂, 不加入 Al 源的情况下合成出了六方晶相超微孔分子筛, 但其是纯硅体系, 合成出的样品无酸性。在此基础上, 笔者利用十二胺(DDA)为模板, 以  $S^{0T^0}$  为合成路线, 通过两步合成法在无机骨架上引入了 Al 源, 这将有助于增加材料的酸含量, 提高其催化活性。同时, 由于 Al 源的引入, 也达到了缩小孔径的目的, 使得孔径尺寸落入超微孔(1.0~2.0nm)范围内。

### 1 实验部分

佟大明 男, 24 岁, 硕士生, 现从事分子筛的合成工作。联系人 E-mail: dtao1@sohu.com  
国家自然科学基金资助项目(20173039), CNPC 资助项目

### 1.1 样品的合成

取一定量的异丙醇铝加入到 17.5mL 异丙醇中, 在 70°C 下搅拌 15min 后, 将此溶液加入到含 0.1mol 正硅酸已酯(TEOS)的 40mL 无水乙醇溶液中( $n(\text{Si}):n(\text{Al})=7$ , 物质的量比), 在 70°C 下充分搅拌直至形成均相溶液, 称之为 A 液。

取一定量的十二胺(DDA)固体加入到 60mL 无水乙醇和 40mL 去离子水形成的混合溶液中, 室温下充分搅拌直至形成透明溶液, 称之为 B 液。

将 A 液加入 B 液中, 搅拌 5min 后, 室温下陈化 12h。最终产品用 50ml 乙醇洗两遍, 室温干燥 12h 后, 在 650°C 下煅烧 4h 即得样品。

### 1.2 表征

X 射线衍射采用理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪, 测试条件为 Cu K $\alpha$ 光源辐射, 后单色器, 管电压 40kV, 管电流 100mA, 扫描速率 1°/min。

N<sub>2</sub> 吸附采用 SORPTOMATIC 1990 自动物理吸附仪测定在 -196°C 下样品的 N<sub>2</sub> 吸附、脱附等温线及孔径分布、孔容和比表面积等孔性质。

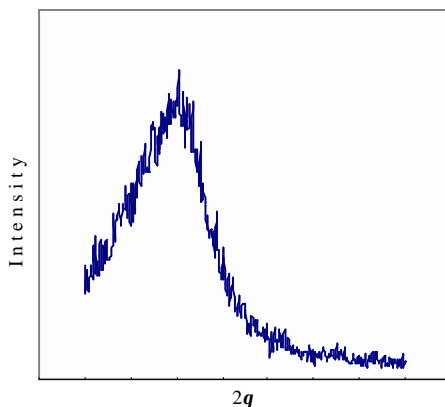


图 1 合成样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the sample after calcination at 650°C

## 2 结果与讨论

图 1 为样品的 X 射线衍射结果, 由图可以看出, 经 650°C 煅烧后所得的产品只在 [100] 晶面处出现一个衍射峰, 其最高峰出现在  $2\theta \approx 3.0^\circ$  附近, 相应  $d_{100}$  值为 2.94nm。与 Pinnavaia 等<sup>[3]</sup>报道的以十二胺为模板, 不加入 Al 源的情况下合成出的六方晶相介孔分子筛的 XRD 衍射图谱相比, 整个谱图衍射峰的形貌相似。但明显不同的是, 所得样品谱图出现更大的  $2\theta$  值和更小的  $d_{100}$  值。分析其原因, 可能是由于无机 Si 骨架上 Al 源的加入使得无机前驱体与表面活性剂之间的相互作用增大, 这种相互作用的增大使得整个结构更加紧缩, 从而致使  $d_{100}$  值降低。在改变 Al 含量的实验中, 随 Si/Al 的逐渐减小, 所得产品的 XRD 衍射图谱中的出峰位置逐渐靠后,  $d_{100}$  值也相应地逐渐降低。

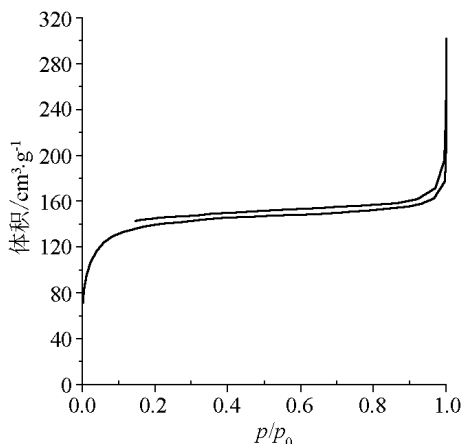


图 2 合成样品的吸附/脱附等温线

Fig.2 Adsorption and desorption isotherms of N<sub>2</sub>

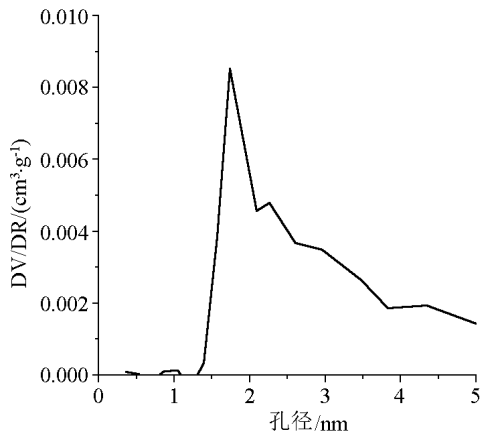


图 3 合成样品的孔径分布曲线

Fig.3 The pore size distribution curve of the calcined sample

图 2 为经 650°C 煅烧后所得的产品的  $N_2$  吸附等温线。由图可以看出, 这是一个典型的 I 型吸附等温线。相对压力较低时, 即当  $P/P_0 \approx 0.01 \sim 0.12$  时, 材料展现了很强的吸附能力, 从而出现了较平滑的曲线的上升, 这是由孔壁上的单分子层吸附所引起的; 当  $P/P_0 > 0.12$  时, 吸附等温线呈现出近乎水平的曲线。纵观整个吸附等温线, 在相对压力较低的区域( $P/P_0 = 0.01 \sim 0.2$ ), 并没有出现典型的存在滞后环的 IV 型吸附等温线所出现的明显的向上翘的拐点, 说明在吸附过程中并没有出现一般介孔分子筛孔道中应该发生的毛细管凝聚作用, 所以可以推断此分子筛的孔径尺寸应该位于微孔区域, 即所得产品为一种典型的微孔材料。

图 3 为合成样品的孔径分布曲线, 从曲线中可以看到, 其孔径集中分布在 1.0~2.0nm 之间。因此, 所合成的样品为一种真正意义上的超微孔分子筛材料。

### 3 结论

以十二胺(DDA)为模板, 采用  $S^{0T^0}$  的合成路线, 通过在无机骨架上引入 Al 源成功地合成出孔径尺寸在 1.0~2.0nm 的超微孔分子筛(其孔径尺寸约为 1.7nm)。与同样以十二胺(DDA)为模板, 但无机骨架为纯硅合成出的介孔分子筛<sup>[3]</sup>相比, 说明 Al 源的引入确实起到了缩孔的作用。这不仅丰富了介孔分子筛的缩孔理论, 从合成手段上为超微孔分子筛的合成提供了新的思路, 更重要的是, 由于 Al 源的引入, 很大程度地提高了此类分子筛的潜在工业价值。

### 参考文献

- [1] S A Bagshaw, A R Hayman. Chem. Commun., 2000, (6): 533~534.
- [2] M D McNall, J Scott, L Mercier et al. Chem. Commun., 2001, (21): 2282~2283.
- [3] P T Tanev, T J Pinnavaia. Science, 1995, 267: 865~867.
- [4] S A Bagshaw, A R Hayman. Adv. Mater., 2001, 13(12-13): 1011~1013.